

Sur les modèles de type Kohn-Sham avec fonctionnelles d'échange-corrélation LDA et GGA

A. Anantharaman^{1,2} & E. Cancès^{1,2}

¹ CERMICS, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et Université Paris Est, 6 & 8 avenue Blaise Pascal, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

² INRIA Rocquencourt, Equipe-Projet Micmac, Domaine de Voluceau, B.P. 105, 78153 Le Chesnay, France
ananthaa@cermics.enpc.fr

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un cadre couramment utilisé pour calculer de manière approchée les états fondamentaux des systèmes moléculaires. Selon cette théorie, l'énergie et la densité électronique correspondant à l'état fondamental d'un système donné peuvent être obtenues en résolvant un problème de minimisation qui prend la forme suivante

$$\inf \left\{ F(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V, \rho \geq 0, \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\}$$

où N est le nombre d'électrons du système, V est le potentiel électrostatique généré par les noyaux, et F est une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette fonctionnelle F est universelle, au sens où elle ne dépend pas du système moléculaire considéré. Il n'existe cependant pas d'expression exploitable de F et on doit en pratique en construire des approximations. Pour ce faire, F est décomposée en la somme de trois termes : un terme d'énergie cinétique, un terme dit de Coulomb représentant la composante non quantique de l'énergie d'interaction entre électrons, et un terme dit d'échange-corrélation qui porte l'erreur faite sur les deux termes précédents et sur lequel se concentre l'effort de modélisation.

Pour modéliser ce terme d'échange-corrélation, Kohn et Sham ont introduit l'approximation LDA (Local Density Approximation), donnant naissance au modèle Kohn-Sham LDA [2]. Des améliorations de ce modèle ont par la suite été proposées par de nombreux auteurs (voir par exemple [4]), résultant en une classe de modèles de type Kohn-Sham GGA (Generalized Gradient Approximation). Chaque modèle de type Kohn-Sham existe de plus en deux versions : une version standard avec nombres d'occupation des niveaux d'énergie entiers, et une version étendue avec nombres d'occupation fractionnaires.

A notre connaissance, il n'existe que très peu de résultats sur les modèles de type Kohn-Sham LDA et GGA dans la littérature mathématique, le principal étant l'existence d'un minimiseur pour le modèle LDA standard établie par Le Bris dans [3]. La complexité de ces modèles provient notamment de leur non-convexité par rapport à ρ et de leur non-compacité. En outre, les équations d'Euler-Lagrange dérivant de la minimisation sont semi-linéaires dans le cas LDA et quasi-linéaires dans le cas GGA.

Récemment, nous avons prouvé dans [1] l'existence d'un minimiseur pour le modèle Kohn-Sham LDA étendu. Par ailleurs, dans le cas où le système ne comprend que deux électrons, nous avons démontré l'existence d'un minimiseur pour le modèle Kohn-Sham GGA sous certaines conditions portant sur la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA vérifiées par les fonctionnelles utilisées en pratique.

Après avoir présenté en détail la structure mathématique des modèles LDA et GGA, nous donnerons les grandes lignes des preuves de nos résultats d'existence et exposerons les difficultés que nous avons rencontrées pour étendre nos résultats sur le modèle GGA au cas général des systèmes à N électrons.

Références

1. A. Anantharaman, E. Cancès, *On Kohn-Sham models with LDA and GGA exchange-correlation functionals*, Preprint disponible sur <http://arxiv.org/abs/0809.5139>, 2008.
2. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
3. C. Le Bris, *Quelques problèmes mathématiques en chimie quantique moléculaire*, Thèse de l'Ecole Polytechnique, 1993.
4. J.P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation*, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800-8802.